

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09119897
PUBLICATION DATE : 06-05-97

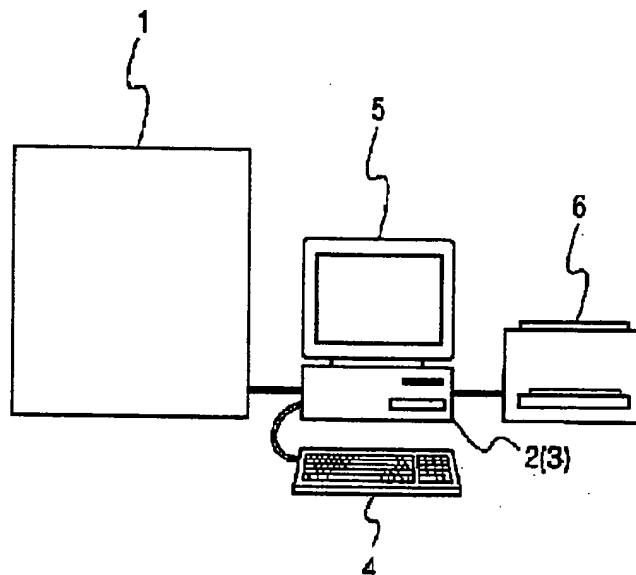
APPLICATION DATE : 24-10-95
APPLICATION NUMBER : 07298981

APPLICANT : HORIBA LTD;

INVENTOR : UKON JUICHIRO;

INT.CL. : G01N 21/35 G01J 3/28

TITLE : APPARATUS FOR DETECTING
ADSORPTIVE SPECIES



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently identify an adsorptive species existing as a mixture at a surface of a catalyst or an absorbent from data of an infrared spectrum.

SOLUTION: The apparatus is constituted of an infrared spectrometer 1 for measuring an infrared spectrum of a sample an adsorptive species of which is to be detected, e.g. a catalyst, an adsorbent or the like, a computer 2 for analyzing the infrared spectrum, a CRT display 5 for outputting an identification result of the adsorptive species, a printer 6 and a memory device 3 built in the computer 2 for classifying/storing peak wave numbers of substances as candidates for the adsorptive species by kinds of the catalyst, etc. The computer 2 has a programming part which estimates from the peak wave numbers satisfying every classification item fulfilling search conditions a wave number range where the peak wave number of the adsorptive species is present, and a programming part which extracts peak wave numbers from the infrared spectrum and judges the substance having the peak wave number included in the range as the adsorptive species.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平9-119897
(43)【公開日】平成9年(1997)5月6日
(54)【発明の名称】吸着種検出装置
(51)【国際特許分類第6版】

G01N 21/35
G01J 3/28

【FI】

G01N 21/35
G01J 3/28

Z

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】FD

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平7-298981

(22)【出願日】平成7年(1995)10月24日

(71)【出願人】

【識別番号】000004695

【氏名又は名称】株式会社日本自動車部品総合研究所

【住所又は居所】愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71)【出願人】

【識別番号】000155023

【氏名又は名称】株式会社堀場製作所

【住所又は居所】京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72)【発明者】

【氏名】角谷 篤宏

【住所又は居所】愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】緒方 逸平

【住所又は居所】愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】右近 寿一郎

【住所又は居所】京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】伊藤 求馬

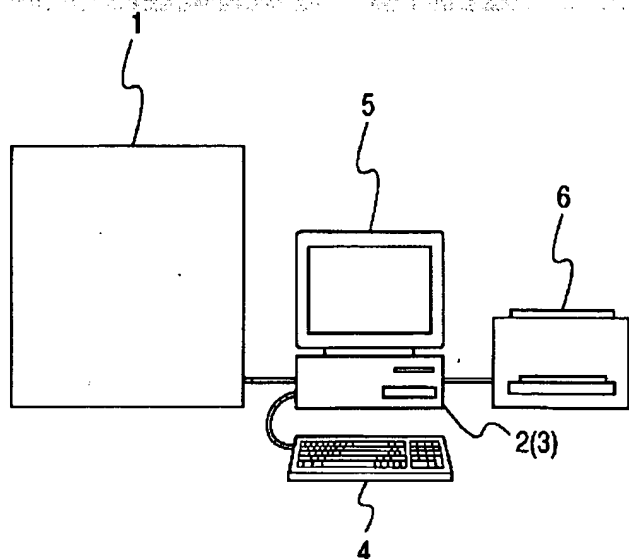
要約

(57)【要約】

【課題】触媒や吸着材の表面に混合物として存在する吸着種を赤外分光スペクトルのデータから効率よく同定することである。

【解決手段】吸着種を検出すべき触媒や吸着材の試料の赤外分光スペクトルを測定する赤外分光計1と、上記赤外分光スペクトルを分析するコンピュータ2と、吸着種の同定結果を出力するCRTディスプレイ

プレイ5、プリンタ6と、コンピュータ2に内蔵され、吸着種の候補となる物質のピーク波数を触媒等の種類で分類して記憶している記憶装置3とから構成してある。コンピュータ2は、検索条件をみだす分類項目をすべてみだす上記ピーク波数から、吸着種のピーク波数が存在する波数範囲を推定するプログラム部分と、上記赤外分光スペクトルからピーク波数を抽出し、該ピーク波数が上記波数範囲内に含まれる場合に当該物質を吸着種と判定するプログラム部分とを具備している。



請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸着種を検出すべき触媒または吸着材の試料から得られる赤外分光スペクトルのデータを出力する赤外分光スペクトル出力手段と、上記赤外分光スペクトルのピーク波数を検出するピーク波数検出手段と、吸着種の候補となる物質ごとに少なくとも触媒または吸着材の仕様を含む分類項目で分類され、上記物質に特有なピーク波数を記憶しているピーク波数記憶手段と、上記分類項目のうち一部の内容を指定する検索条件指定手段と、分類項目の内容が検索条件指定手段で指定された分類項目の内容をすべてみだすピーク波数を上記記憶手段から検索するピーク波数検索手段と、ピーク波数検索手段で検索したピーク波数を上記物質ごとに集計し、上記吸着種に特有のピーク波数が存在する波数範囲を推定する波数範囲推定手段と、上記波数範囲内に上記ピーク波数検出手段が検出したピーク波数が含まれるときに、当該物質を吸着種と判定する吸着種判定手段と、該吸着種判定手段が吸着種と判定した物質名を表示する表示手段とを具備せしめたことを特徴とする吸着種検出装置。

【請求項2】 請求項1記載の吸着種検出装置において、上記波数範囲を、上記ピーク波数検索手段で検索したピーク波数の平均値を m 、分散を σ 、定数を k として $m \pm k\sigma$ の範囲とした吸着種検出装置。

【請求項3】 請求項1または2記載の吸着種検出装置において、上記赤外分光スペクトルからノイズ成分を除去するノイズ除去手段を具備せしめた吸着種検出装置。

【請求項4】 請求項1ないし3記載の吸着種検出装置において、上記赤外分光スペクトルの回帰線を演算する回帰演算手段と、上記赤外分光スペクトルから上記回帰線を減算せしめる減算手段とを具備せしめた吸着種検出装置。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は触媒の反応機構や吸着材の吸着メニズムを分析する吸着種検

出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】車両用触媒や消臭用吸着材(以下、触媒等という)の評価をする上で、触媒等の表面に存在する吸着種を同定することは必須の作業である。一般的な吸着種の同定方法は、赤外分光計を使って試験雰囲気中に設置した触媒等の赤外分光スペクトルを測定し、それから吸着種である化合物に特有なピーク波数を読み取り、そのピーク波数を、実験や文献等で触媒反応等が明らかになっている触媒等の赤外分光スペクトルのピーク波数と比較して吸着種を同定するものである。この方法では、組合せが膨大な触媒等の仕様や測定条件の赤外分光スペクトルのデータから該当する吸着種を決定するには熟練や時間を要し、効率よく吸着種を同定する方法が望まれていた。

【0003】特開昭60-98335号公報には、未知試料の同定を効率よく行なう方法として既知の化合物ごとに赤外分光スペクトルのピーク波数をコンピュータの記憶装置に記憶しておき、未知試料から得た赤外分光スペクトルの主要なピークの波数等を上記コンピュータに入力し、これを上記記憶装置に記憶したピーク波数と比較して候補となる化合物名を出力するようにして、赤外分光スペクトルの解析作業を支援するようにした赤外スペクトル検索方法が記載されており、この方法を吸着種の同定に適用することが考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、吸着種は触媒等の表面で混合物として存在しているが、上記赤外スペクトル検索方法は未知試料として単離された化合物を前提としている。このため試料から得た赤外スペクトルに現れるピークのなかから吸着種に特有なピークを特定するのに結局熟練や時間を要し、効率よく同定することが困難である。

【0005】しかも、触媒等の吸着種は同一の化合物であっても触媒の担体や金属の作用で化合物中の熱振動の状態が変化し、ピーク波数がシフトする。このような場合に上記赤外スペクトル検索方法で吸着種を同定することは容易ではなく、またデータベースに記憶したデータの十分な活用が望めない。

【0006】そこで、本発明では混合物中に含まれる吸着種を効率よく同定することができ、かつ過去に積み上げたデータを十分活用できる、開発段階等における触媒や吸着種の評価に好適な吸着種検出装置を提供することを目的とする。また、本発明は測定条件によらず安定して吸着種の検出のできる吸着種検出装置を提供することを別の目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の吸着種検出装置は、図4に示すように混合物中の吸着種を効率よく同定し得るように、かつ触媒等の担体や金属の作用でピーク波数がシフトしても吸着種を同定し得るようにすべく、吸着種を検出すべき触媒または吸着材の試料から得られる赤外分光スペクトルのデータを出力する赤外分光スペクトル出力手段1と、上記赤外分光スペクトルのピーク波数を検出するピーク波数検出手段21と、吸着種の候補となる物質ごとに少なくとも触媒または吸着材の仕様を含む分類項目で分類され、上記物質に特有なピーク波数を記憶しているピーク波数記憶手段3と、上記分類項目のうち一部の内容を指定する検索条件指定手段4と、分類項目の内容が検索条件指定手段4で指定された分類項目の内容をすべてみたすピーク波数を上記ピーク波数記憶手段3から検索するピーク波数検索手段24と、ピーク波数検索手段24で検索したピーク波数を上記物質ごとに集計し、上記吸着種に特有のピーク波数が存在する波数範囲を推定する波数範囲推定手段23と、上記波数範囲内に上記ピーク波数検出手段21が検出したピーク波数が含まれるときに、当該物質を吸着種と判定する吸着種判定手段22と、該記吸着種判定手段22が吸着種と判定した物質名を表示する表示手段5、6とを具備せしめる(請求項1)。

【0008】上記波数範囲は、ピーク波数の分布に応じた適正な範囲とすべく上記波数範囲を、上記ピーク波数検索手段で検索したピーク波数の平均値を m 、分散を σ 、定数を k として $m \pm k\sigma$ の範囲とする(請求項2)。

【0009】本発明の別の吸着種検出装置は、試験条件によらずピーク波数の検出精度を良好に保つべく上記構成の吸着種検出装置に上記赤外分光スペクトルからノイズ成分を除去するノイズ除去手段を具備せしめる(請求項3)。

【0010】本発明の更に別の吸着種検出装置は、赤外分光スペクトルのベースラインのズレをなくしてピーク波数の検出精度を良好に保つべく上記各構成の吸着種検出装置に上記赤外分光スペクトル

の回帰線を演算する回帰演算手段と、上記赤外分光スペクトルから上記回帰線を減算せしめる減算手段とを具備せしめる(請求項4)。

【0011】

【発明の実施の形態】

(第1実施形態)図1に本発明の吸着種検出装置の全体図を示し、図4に上記吸着種検出装置の機能構成図を示す。赤外分光スペクトル出力手段たる赤外分光計1と、赤外分光計1で計測される赤外分光スペクトルのデータを入力として試料の評価を行なうコンピュータ2とを備えている。赤外分光計の試料室には試験用のガスが流通するようにしてあるとともに、雰囲気温度を調整するヒータが設けである(図略)。またコンピュータ2のプログラム上でピーク波数検出手段21、吸着種判定手段22、波数範囲推定手段23、ピーク波数検索手段24が実行されるが、詳細については後述する。そしてコンピュータ2の周辺機器として、検索条件指定手段たるキーボード4が設けてあり、コンピュータ2とユーザー間のインターフェースとなっている。また、表示手段たるCRTディスプレイ5、プリンタ6が設けてあり、コンピュータ2から出力される試料の評価結果をユーザーに送るようになっている。コンピュータ2にはピーク波数記憶手段たる記憶装置3が内蔵してあり、ピーク波数のデータベース、試料の評価結果を保存する計測データファイルとなっている。また記憶装置3には上記プログラムが格納してある。

【0012】上記データベースには吸着種の候補となる物質たる化合物ごとに、その化合物に特有に現れる赤外分光スペクトルのピーク波数が格納してあり、分類項目たるインデックスを有している。インデックスは、触媒または吸着材の仕様たる担体や金属の種類等の他、上記試料室に流通する試験用ガスの組成、雰囲気温度等の測定条件からなっている。なお、上記ピーク波数が複数現れる化合物については化合物ごとに複数のピーク波数が格納してある。

【0013】上記吸着種検出装置の作動を図1、図2、図4により説明する。赤外分光計1に評価をしようとする触媒等のサンプルをセットした後、試験用ガスや雰囲気温度が設定される。そして赤外分光計1がサンプルの赤外分光スペクトルを測定する。測定した赤外分光スペクトルのデータをコンピュータ2が読み込む(ステップ101)。コンピュータ2に読み込まれた赤外分光スペクトルのデータは、波数に対応する赤外光の観測値の数値群をなしている。この赤外分光スペクトルのデータについて、ピーク波数検出手段21たるコンピュータ2が波数に対する観測値の微分演算を行ない、次いで微分演算された観測値が0である波数を抽出する。赤外分光スペクトルに現れるピークでは微分した観測値が0となるから、上記波数をピーク波数とする(ステップ104)。

【0014】一方、ユーザーがキーボード4から分類項目たる上記サンプルの仕様や測定条件を入力し、その中から検索条件を指定する。検索条件はコンピュータ2に読み込まれる(ステップ201)と、ピーク波数検索手段24たるコンピュータ2がピーク波数のデータベースにアクセスして、上記検索条件をみたすインデックスを有するピーク波数を検索する(ステップ202)。データベースから読み込んだピーク波数を、波数範囲推定手段23たるコンピュータ2が化合物ごとに集計して平均値 m 、分散 σ を演算し、 m 、 σ から波数範囲たるマップを作成する。マップは当該化合物に特有なピーク波数が存在する波数範囲を表すもので、 $m - k\sigma$ を波数範囲の下限値とし、 $m + k\sigma$ を上限値とする。ここで k は定数である。なお、複数のピーク波数が格納された化合物の場合には、化合物ごとに複数のマップを作成する(ステップ203)。

【0015】マップおよび、ステップ101で抽出したピーク波数から、吸着種判定手段22たるコンピュータ2がマップごとに、そのマップ内に上記ピーク波数が含まれるかどうかを比較する。含まれる場合にはそのマップに対応する化合物を吸着種と判定する。なお、複数のマップを有する化合物の場合には、そのすべてのマップ内にステップ11で抽出したピーク波数が含まれる場合のみ上記化合物を吸着種と判定する(ステップ105)。

【0016】吸着種と判定された化合物名は測定したサンプルの仕様や測定条件、上記ピーク波数とともに上記計測データファイルに保存される(ステップ106)。次いで、CRTディスプレイ5上に表示され、またプリンタに印刷される(ステップ107)。そして上記ピーク波数は適宜サンプルの仕様や測定条件等をインデックスとして新たにピーク波数のデータベースに加えられる。

【0017】(第2実施形態)本発明の別の実施形態を説明する。図1に示した吸着種検出装置との相違点はコンピュータ2で実行されるプログラムに、赤外分光計で計測される赤外分光スペクトルのデータを補正するノイズ除去手段、回帰演算手段、減算手段を付加した点であり、装置の作動を示す図3によ

り相違点を中心に説明する。

【0018】赤外分光計1から出力しコンピュータ2に読み込まれ(ステップ101)た赤外分光スペクトルのデータを、高周波除去手段たるコンピュータ2がサビツキーゴリーの多項式適合法で変換する。すなわち上記データは、波数に対応する赤外光の観測値の数値群をなしているが、これを波数ごとに、注目波数を中心とする隣あう複数の波数に対応する観測値について重み付き平均を演算し、演算した重み付き平均の値を、注目波数に対応する変換後の観測値とする。これにより赤外分光計から出力した赤外分光スペクトルのデータに含まれるノイズ成分が除かれ、ノイズのない赤外分光スペクトルのデータとなる(ステップ102)。

【0019】上記赤外分光スペクトルのデータについて、回帰演算手段たるコンピュータ2が観測値を波数の関数としてユーザーの指定した関数(例えば一次関数や指数関数)の回帰関数を最小二乗法により求める。次いで減算手段たるコンピュータ2が、波数ごとに上記赤外分光スペクトルのデータから上記回帰関数値を減算し、この減算値を変換後の赤外分光スペクトルのデータとする。これにより赤外分光スペクトルの基部をなすベースラインの変形が補正される(ステップ103)。

【0020】補正された赤外分光スペクトルのデータから、ステップ104で第1実施形態同様にピーク波数を抽出する。以下の作動についても第1実施形態と同じである。

【0021】上記吸着種検出装置では、赤外分光スペクトルのデータからノイズ等を除去し、ベースラインを補正してピーク波数を検出するので、測定条件によらずピーク波数の検出精度を良好にすることができる。

【0022】なお、上記各吸着種検出装置ではマップの範囲をデータベースに記憶したピーク波数の平均値や分散等で作成するようにしたが、上記ピーク波数の最小値をマップの下限値とし、最大値を上限値としてもよい。

【0023】また、赤外分光スペクトル出力手段は赤外分光計としたが、赤外分光スペクトルのデータを格納した記憶装置でもよい。この場合には赤外分光スペクトルの測定と吸着種の同定とを別の時間に行うことができる。

【0024】

【発明の効果】以上の如く、本発明の吸着種検出装置では混合物に含まれる吸着種を同定することができ、かつ過去に積み上げたデータを十分活用できる、開発段階等における触媒や吸着種の評価に好適な吸着種検出装置となる。ピーク波数が存在する波数範囲を $m \pm k\sigma$ (m :ピーク波数検索手段で検索したピーク波数の平均値、 σ :ピーク波数検索手段で検索したピーク波数の分散、 k :定数)とした場合には高い信頼性で試料に存在する吸着種の同定をすることができる。ノイズ除去手段を具備せしめた場合には、試験条件によらず高い信頼性で吸着種の同定をすることができる。回帰演算手段および減算手段を具備せしめた場合には、赤外分光スペクトルのベースラインのズレによらず高い信頼性で吸着種の同定をすることができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の吸着種検出装置の全体図である。

【図2】本発明の吸着種検出装置の作動を示すフローチャートである。

【図3】本発明の別の吸着種検出装置の作動を示すフローチャートである。

【図4】本発明のクレーム対応図である。

【符号の説明】

1 赤外分光計(赤外分光スペクトル出力手段)

2 コンピュータ(ピーク波数検出手段、ピーク波数検索手段、波数範囲推定手段、吸着種判定手段、ノイズ除去手段、回帰演算手段、減算手段)

3 記憶装置(ピーク波数記憶手段)

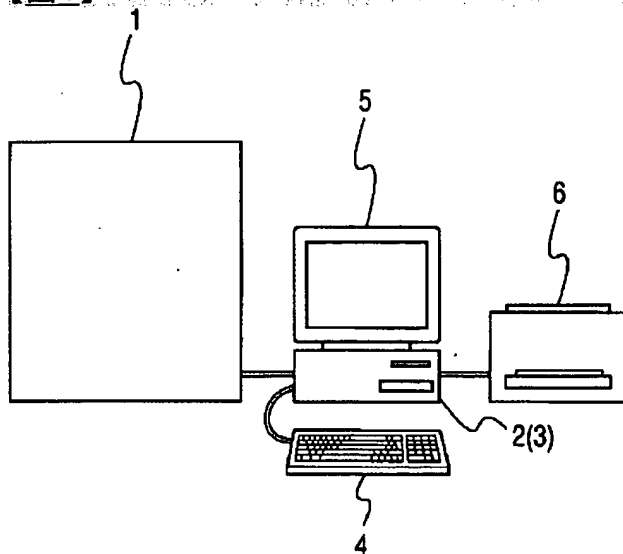
4 キーボード(検索条件指定手段)

5 CRTディスプレイ(表示手段)

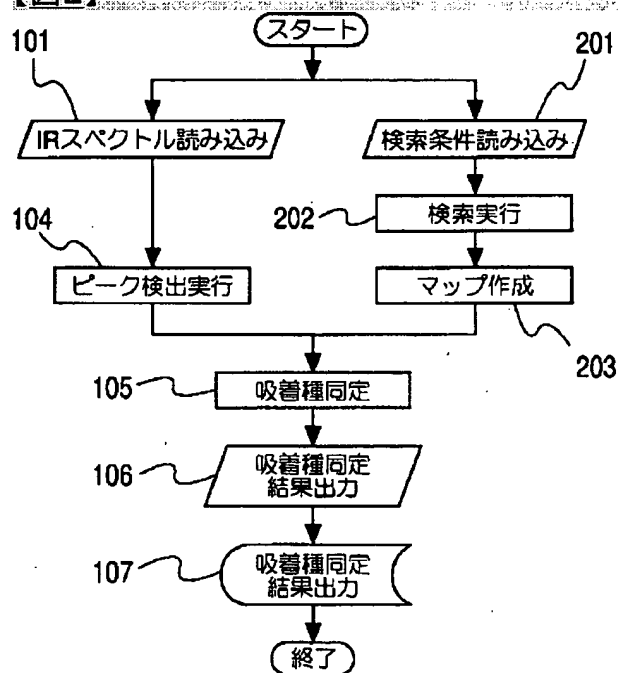
6 プリンタ(表示手段)

図面

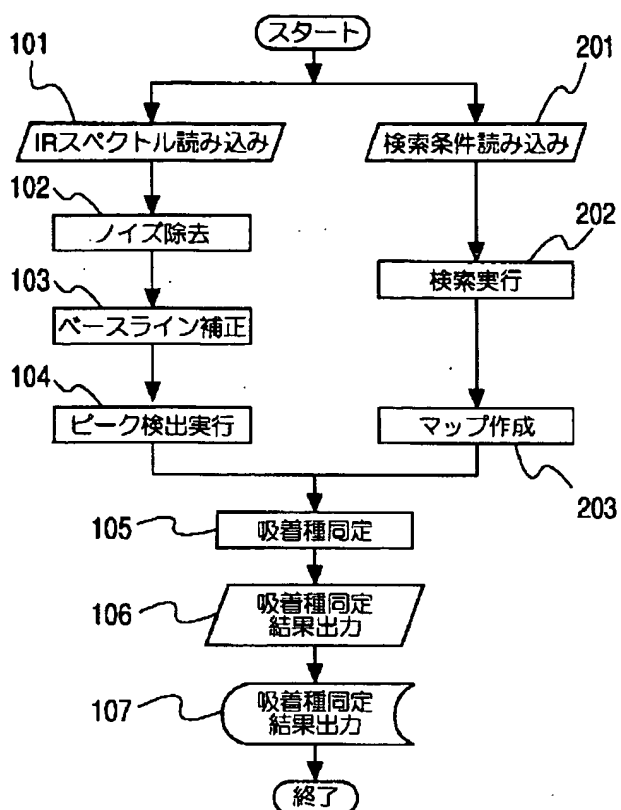
【図1】



【図2】



【図3】



EPM TC 2800

FINAL SEARCH DATE _____

DELIVER TO GOV'T DATE _____

【図4】

